

《解説》

天然ゼオライトの化学分析値の評価

—特に堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトについて—

荻原成騎

東京大学大学院理学系研究科

天然ゼオライトの化学分析には、EPMA、湿式法、XRFなどが用いられるが、EPMA (WDX) についてはNaに、湿式法についてはAlに問題を含んでいる。そこで、それぞれのNa及びAlは、ゼオライトにおけるAlと骨格外陽イオンの関係式、 $Al + Fe = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)$ に他の元素の分析値を代入して求めた。埋没続成作用によって形成された斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトの分析値(文献値)をこの方法で得られた値に置き換えると、 $Si + Al + Fe : O$ の関係は生の分析値よりもずっと理論値($Si + Al + Fe : O = 1 : 2$)に近づき、受け入れ易いものとなる。ただし、微小電流を用いるEPMA (EDX) の場合には、Na補正の必要はない。

1. はじめに

天然のゼオライトの研究の歴史は古く、玄武岩の晶洞中に成長した麗しい結晶は、初期の研究者の興味を集めた。また、熱水脈中に見い出されたり、長石類やカスミ石の変質生成物として産出することも知られている。1950年代後半には、X線回折装置の発達によって多量のゼオライトが堆積岩中から発見された¹⁾。これは凝灰岩中の火山ガラスが、空隙水と反応して変質交代したものである。このような天然ゼオライトの化学組成を用いた地質学鉱物学的研究は、古くから行われている^{2~4)}。

また、近年ゼオライトは、触媒、イオン交換剤、吸着剤などとして利用され目ざましい普及を見せている。機能材料としてのゼオライトの特性は、その組成、構造と深く関係しており、合成、応用技術分野においてもゼオライトの正確な化学組成を得ることは、重要な課題である。

一般にゼオライトの化学分析は、湿式法、EPMA、XRFなどの方法で行われる。しかしながら、ゼオライトという結晶の特質によって、また、天然ではその産状から、どのような分析方法も何等かの問題を伴う。ここでの分析精度は、分析者の資質、技量だけでなく、分析機器の特質、分析原理によるところが大きい。そこで今回は、各分析方法の吟味、評価を行い、さらにそれぞれの特性から分析値(文献値)の補正を試みた。特に今回は埋没続成作用によ

って形成された堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石を例に、現在までに得られている文献値について分析方法ごとに補正を試みた。埋没続成作用によって形成された堆積岩中の斜プチロル沸石—輝沸石系ゼオライトは、我が国で資源として採掘されている代表的ゼオライトであると同時に、最も化学分析の困難な鉱物の一つである。

2. 化学分析値の評価と補正法

ゼオライトの化学組成は一般に $(Li, Na, K)_a (Mg, Ca, Sr, Ba)_d [Al_{(a+2d)} Si_{n-(a+2d)} O_{2n}] \cdot mH_2O$ として示される。ここで、構造骨格を構成する原子は[]内で表され、()内は骨格外の陽イオンである。このゼオライト化学組成を単純に、構成する正四面体構造の単位によって表すと

$Si_2O_4 - Na_2Al_2O_4 - K_2Al_2O_4 - (Mg, Ca, Sr, Ba)Al_2O_4$ と表される。これによって以下の関係が導かれる。

$$Al = Na + K + 2(Ma + Ca + Sr + Ba) \quad (1)$$

$$Si + Al : O = 1 : 2 \quad (2)$$

古くから用いられているEb%は、(1)式を基にしたゼオライト化学分析値の信頼性を評価する指標である⁵⁾。

$$Eb\% = 100 \times [Al - (Li + Na + K)$$

$$- 2(Ca + Mg + Ba + Sr)]$$

$$/ [(Li + Na + K) + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)]$$

この指標は、Alに対するチャンネル内の陽イオ

ン量の過不足を議論するものであり、通常は±10%以内であれば、その分析値は受け入れられている。今回は、さらに(2)の關係を用いて単位格子当りのSi+Al量の評価を行うことを考案した。構造骨格内のOに対するSi+Alの比が2:1になるかどうかで分析値を評価しようとするものである。斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの場合には、単位格子当りO=72.00とすると、Si+Al=36.00であるはずである。この値からのSi+Al量のずれで分析値を評価する。

また、Alの格子点にFe³⁺も入ることが知られているため⁶⁾、実際の議論ではAlをAl+Feとして扱った。

3. 分析法の評価と補正

3.1 EPMA分析

1960年代に開発されたEPMAによって、それまで不可能であった多くの微小な鉱物の化学分析が可能になった。この結果、地球科学は飛躍的に進歩した。また、ゼオライトについても電子線に対して打たれ強い種類にとっては、正確な化学分析が行われるようになった。しかし、斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトについては、その限りではなかった。EPMA分析、特にWDX(波長分散X線分光法)では比較的大きな電流を用いる。その為、分析時に電子線によって被るダメージ、主に脱水および構造破壊などにより、アルカリ、特にNaの蒸発が生じる(Fig.1)。こうして、EPMA(WDX)によって得られた分析値はNaの補正が必要となる。しかし、た

とえ同一機、同一条件で行った分析であったとしても、単純にNaの分析値にある係数を乗じただけでは、良い補正は行えない。これは分析を行っている結晶の方位に起因するものであり、たとえば、分析を行っている面が(010)のような物質の移動路となる面と交差していた場合と、平行である場合とではNaの損失量が大きく異なるからである。

そこでEPMA(WDX)によって得られた分析値は前述の(1)式より

$$\text{Na} = (\text{Al} + \text{Fe}) - [\text{K} + 2(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Ba} + \text{Sr})] \quad (3)$$

として、Na値はこれに補正不用なK, Ca, Mg, Alを代入し間接的に求めることにした。Fig.2に埋没

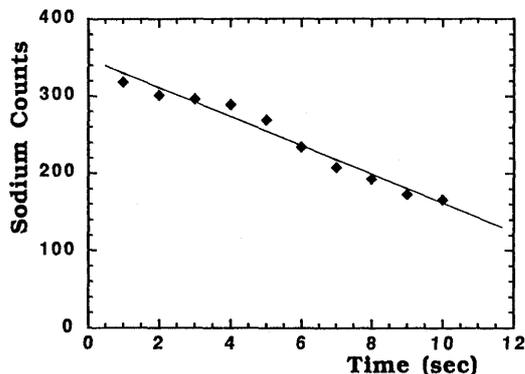


Fig. 1 Na decay plots for clinoptilolite (Na = 1.54%) from Nakanosawa tuff⁷⁾ under a stationary electron microprobe beam using 15 keV, 1.2×10^{-8} A and 10 μ m beam diameter, utilized JEOL-733II superprobe.

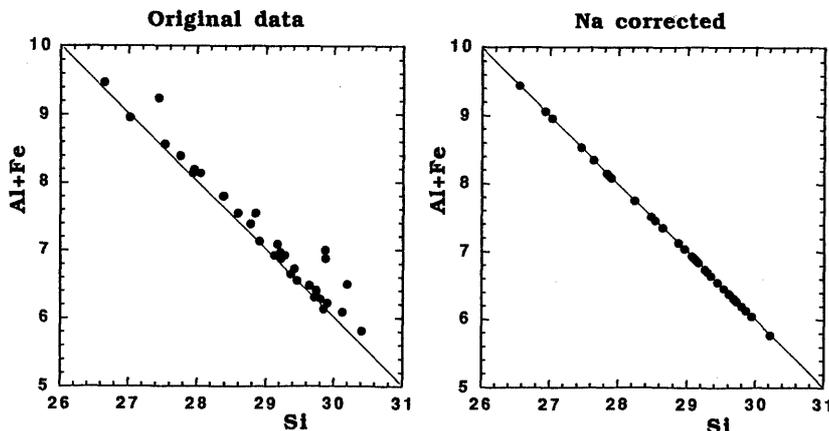


Fig. 2 Si: (Al+Fe) diagram of clinoptilolite-heulandite series from burial diagenesis analyzed by EPMA. (left): original data, (right): Na corrected. Straight line indicates $\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe} = 36.00$

続成作用によって形成された斜プチロル沸石について EPMA (WDX) によって直接求めた Na 値と上記の方法で補正した Na 値を用いて計算した単位格子当りの Si-(Al+Fe) 関係を示す。EPMA (WDX) による Na の実測値を用いた場合 $Si + Al + Fe > 36$ である。これは分析値における Na の不足によって、単位格子における他の陽イオンの占める割合が大きくなった為である。これに対して上記方法で補正を行った場合 $Si + Al + Fe = 36.00$ の理論値とほとんど一致する。ここで、Na は文献値に約 5% から 50% の加算を行った。言い換えれば、EPMA (WDX) による分析では Na が 5-50% 不足している。

このように間接的に求めた Na 値は、直接求めた Na 値よりもずっと受け入れられ易いものである。EPMA (WDX) による分析においては、Na 値は直接得られた物を用いず、上記の方法で計算した値を用いることを推奨する。

これに対して、最新型の EDX (エネルギー分散 X 線分光法) を用いた場合には、微小電流を用いて、しかもビームを走査させることによって、分析時に試料の被るダメージが格段に小さい。ここでは長時間の分析においても Na の蒸発は見られない (Fig. 3)。EDX による化学分析は、斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトには最適であると考えられる。ただし、EDX の分析精度は、WDX に比べて一般に広く受け入れられているわけではない。

3.2 湿式化学分析

湿式化学分析を行うためには、純粋な試料が多量 (数 100 mg 程度) に必要である。天然においては、

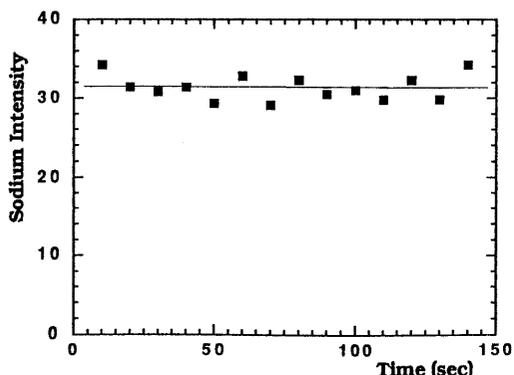


Fig. 3 Na plots of clinoptilolite (Na=1.54%) from Nakanosawa tuff⁷⁾ under electron microbeam using 15 keV, 5×10^{-10} A and $3.3 \times 4.3 \mu\text{m}$ scanning area, utilized JEOL-JSM840 (SEM) and LINK-AN10000 (EDS).

どんなに高純度にゼオライト化した凝灰岩でも 100%ゼオライトではない。そこで重液分離や磁気分離などによって抽出を行うが、粘土鉱物やクリストバライトの混入を防ぐことはできない。このように、湿式分析では試料の準備 (純粋化) に問題を含んでいる。そこで、実際には X 線粉末回折法により不純物量を定量し、湿式分析により得られた値の補正を行うことが多い。

湿式分析法では、機器分析の発達によって非常に精度よくアルカリの分析が行えることが特徴である。これに対して、Si や Al は相変わらず昔ながらの沈澱法で行われている場合が多い。もちろん沈澱法が信頼性の高い分析方法であることは疑う余地はないが、正確な分析を行うには高い技術を要する。そもそも、湿式化学分析における Al 値は、酸化物 R_2O_3 という沈澱から Fe_2O_3 , MnO, TiO_2 , P_2O_5 および SiO_2 を引いた残りとして求められる。そのために Al 値には、差し引く全て元素の分析誤差が集約される。一般的な火山岩の湿式化学分析を非熟練者が行うと、 Al_2O_3 値に数%もの誤差が生じる場合がある。天然ゼオライトの化学分析では、わずかな試料を用いて分析を行う場合が多く、問題は深刻である。そこで今回は、Al 値は実際に分析して得られた値を用いずに (1) の関係式から

$$Al = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr) - Fe \quad (4)$$

とし、これに正確と思われるアルカリ、アルカリ土類の値を代入して求めた。Fig. 4 に埋没続成によって形成された斜プチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの分析値 (文献値)、及び上記の方法で補正した Al 値を用いて計算した Si-(Al+Fe) の関係を示す。補正による値と実際の分析値を用いた場合と比較すると格段の進歩が見られるが、 $Si + Al + Fe = 36.00$ の直線にぴったりと載るわけではなく、僅かにばらつく。このばらつきは、試料の純度に起因する誤差であると考えられる。

3.3 XRF 分析

堆積岩中のゼオライトを XRF を用いて分析することは、非常に希であり、分析例も数少ない。XRF 分析における問題点は、第一に湿式法と同様に多量の純粋な試料が必要なことである。さらに、EPMA を用いた場合と同様に、試料のビード化時の加熱により、アルカリ、特に Na が多量に失われることも大きな問題である。この損失量は加熱状態の違いで大きく変わってくる。

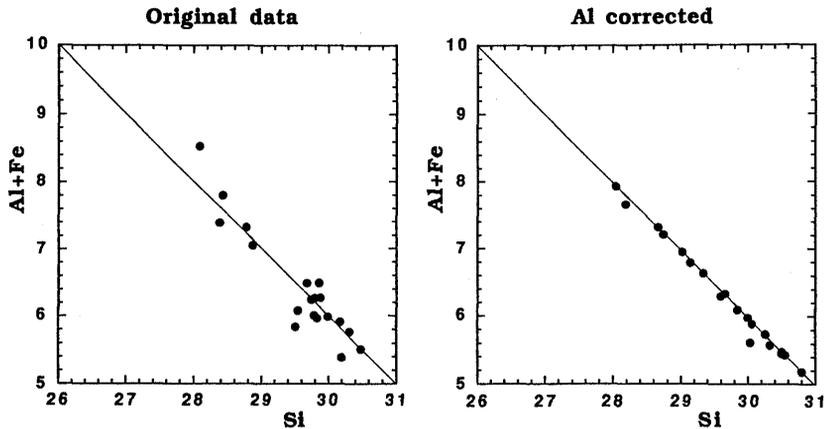


Fig. 4 Si: (Al+Fe) diagram of clinoptilolite-heulandite series from burial diagenesis analyzed by wet process. (left): original data, (right): Al corrected. Straight line indicates $Si + Al + Fe = 36.00$.

4. まとめ

天然ゼオライトの化学分析を行う場合、湿式分析ではAlに、EPMAではNaに問題がある。そこで今回は、Al及びNaをそれぞれゼオライトにおけるAlと骨格外陽イオンの関係式、 $Al + Fe = Na + K + 2(Ca + Mg + Ba + Sr)$ に他の元素の分析値を代入して求めた。埋没成作用によって形成された堆積岩中の斜ブチロル沸石-輝沸石系ゼオライトの分析値(文献値)をこの方法で求めた値に置き換えると、単位格子当りの $Si + Al + Fe$ 値は生の分析値よりもずっと理論値に近づき、受け入れ易いものとなる。ただし、微小電流を用いて分析が行うことができる最新型のEPMA(EDX)を用いた場合には、Na補正の必要ない場合もある。XRFについては、試料の純度、及びNaに問題があると思われる。

参考文献

- 1) Coombs, D. S., Ellis, A. J., Fyfe, W. S. and Taylor, A. M. (1959) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 440-471.
- 2) Ames, L. L. Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958) *Econ. Geol.*, **53**, 22-37.
- 3) Sudo, T., Nishiyama, T., Chin, K. and Hayashi, H. (1963) *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1-14.
- 4) Boles, J. R. (1972) *Am. Miner.*, **57**, 1463-1493.
- 5) Alberti, A. (1975) *Tscherm. Miner. Petr. Mitt.*, **22**, 25-37.
- 6) Alietti, A., Brigatti, M. F. and Poppi, L. (1977) *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.*, **1977**, 493-501.
- 7) Iijima, A. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 540-547.

分析値の出典

- Ames, L. L. Jr., Sand, L. B. and Goldich, S. S. (1958) *Econ. Geol.*, **53**, 22-37.
- Boles, J. R. (1972) *Am. Miner.*, **57**, 1463-1493.
- Boles, J. R. and Coombs, D. S. (1975) *Geol. Soc. America Bull.*, **86**, 163-173.
- Bramlette, M. N. and Posniak, E. (1933) *Am. Miner.*, **18**, 167-171.
- Broxton, D. E., Brish, D. L. and Warren, R. G. (1987) *Clays and Clay Minerals*, **35**, 89-110.
- 本多朔朗・根岸敏雄(1968), 粘土科学, **7**, 22-34.
- Iijima, A. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 540-547.
- Iijima, A., Matsumoto, R. and Tada, R. (1980) In: Lee, M. and Stout, L. N. (eds) *Initial Reports of the DSDP*, **56/57**, 1143-1158.
- 木崎善雄(1963), 粘土科学, **3**, 228.
- Kusakabe, H., Minato, H., Utada, M., and Yamanaka, T. (1981) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **31**, 39-59.
- Lee, Y. I. (1988) *Chem. Geol.*, **67**, 261-273.
- Mason, B. and Sand, L. B. (1960) *Am. Mineral.*, **45**, 341-350.
- Minato, H. and Aoki, M. (1978) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **28**, 205-214.
- Minato, H. and Aoki, M. (1979) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **29**, 63-74.
- 湊 秀雄・歌田 実(1968), 岩鉱, **60**, 213-221.
- Minato, H. and Utada, M. (1971) *Am. Chem. Soc. Chem. Ser.*, **101**, 535-539.
- Minato, H., Aoki, M., Inoue, A. and Utada, M. (1980) *Sci. Pap. Fac. Educa., Univ. Tokyo*, **30**, 67-78.
- Sameshima, T. (1978) In: Sand, L. B. and Mumpton, F. A. (eds) *Natural Zeolites*, Pergman, Oxford, pp. 221-234.
- Sudo, T., Nishiyama, T., Chin, K. and Hayashi, H. (1963) *J. Geol. Soc. Japan*, **69**, 1-14.

Evaluation of Natural Zeolite Compositions Analyzed by Different Methods
– A Case Study of the Clinoptilolite-Heulandite Series Zeolite –

Shigenori OGIHARA
Geological Institute, University of Tokyo

Chemical compositions of zeolites have been analyzed by many researchers with various methods, such as wet chemical process, EPMA and XRF. Author try to evaluate the different analytical methods and correct the data analyzed on the basis of the evaluation. In the case of wet chemical process and EPMA, the corrected Al and Na values are more acceptable than original one respectively.